

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-222409

⑤ Int. Cl.³

C 08 G 8/04

識別記号

NBD

庁内整理番号

8215-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)9月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 ノボラック樹脂の製造方法

⑯ 特 願 平1-44973

⑯ 出 願 平1(1989)2月23日

⑰ 発 明 者	官 下 聡	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑰ 発 明 者	梶 田 徹	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑰ 発 明 者	野 末 幾 男	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑰ 発 明 者	三 浦 孝 夫	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑰ 出 願 人	日本合成ゴム株式会社	東京都中央区築地2丁目11番24号
⑰ 代 理 人	弁理士 岩見谷 周志	

明 細 書

1. 発明の名称

ノボラック樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) フェノール化合物とアルデヒド化合物とを、反応溶媒中、酸性触媒の存在下において反応させることからなるノボラック樹脂の製造方法において、

前記反応溶媒が、得られるノボラック樹脂に対し良溶媒である溶媒(A)と、貧溶媒または非溶媒である溶媒(B)とからなる混合溶媒であり、かつ溶媒(A)/溶媒(B)の重量比が5/95~95/5であり、

前記フェノール化合物/前記反応溶媒の重量比が5/95~90/10である、

ことを特徴とするノボラック樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ノボラック樹脂の製造方法に関し、特に、集積回路の製造において使用されるレジス

トとして用いられる感放射線性樹脂組成物の材料として好適であるノボラック樹脂の製造方法に関する。

(従来の技術)

集積回路の製造等に用いられる感放射線性樹脂組成物としては、ポジ型レジストが高解像度のレジストパターンが得られる点で有利であることが知られている。しかし、近年、集積回路の一層の高集積化が進み、より解像度の高いレジストパターンを形成することのできるポジ型レジストが望まれている。すなわち、ポジ型レジストによって微細なレジストパターンを形成する場合には、露光により形成される潜像を現像液で現像する際に、露光部がウエーハと接している部分(パターンの裾)まで、速やかに現像されることが必要である。従来のポジ型レジストの場合、耐熱性や耐ドライエッチング性の点においてほぼ満足できるものでも、形成すべきレジストパターンの間隔が1μm以下になると、レジストパターンの裾の部分の現像性が悪い。すなわち、形成すべきレジストパタ

特開平2-222409(2)

ーンの間隔が $1\mu\text{m}$ 以下においては、得られるレジストパターンの形状特性が悪いために解像度が低下するという問題がある。

そこで、解像度をさらに向上させるためにレジストパターンの形状特性を改良することが強く求められている。

このような状況において、本発明者らは、ポジ型レジストの材料として用いられるノボラック樹脂の分子量分布が、得られるレジストパターンの形状特性を左右する主要な一因子であり、ノボラック樹脂の分子量分布が狭いほどレジストパターンの形状特性が良好になることを見出した。

一般に、分子量分布の広い高分子化合物から分子量分布の狭い高分子化合物を得る方法としては、その高分子化合物に対する良溶媒と貧溶媒とを適当な比率で混合した混合溶媒で分別する方法が知られている。この方法を前記ノボラック樹脂に適用することは可能であるが、この方法により広い分子量分布の低分子側をカットしたノボラック樹脂を用いた感放射線性組成物は極端に低感度とな

る。逆に、この方法でノボラック樹脂の高分子側部分をカットしたノボラック樹脂を用いた感放射線性組成物を、ポジ型レジストとして用いると現像により極端に低い残膜率となり、適切な性能を有するポジ型レジストにはなり難いという欠点を有する。また、この方法は、多量の溶剤が必要であるため、その回収費用は多大でありコスト的に不利とならざるを得ない。

(発明が解決すべき課題)

本発明の目的は、ポジ型レジストとして、高解像度を有し、得られるレジストパターンの形状特性に優れ、かつ耐熱性および耐ドライエッチング性に優れたポジ型レジストとして良好に用いることのできる感放射線性樹脂組成物の原料として好適な、分子量分布の狭いノボラック樹脂を容易に得ることができる製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、フェノール類とフェノール化合物とアルデヒド化合物とを、反応溶媒中、酸性触媒の存在下において反応させることからな

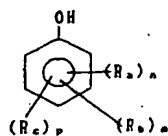
るノボラック樹脂の製造方法において、

前記反応溶媒が、得られるノボラック樹脂に対し良溶媒である溶媒(A)と、貧溶媒または非溶媒である溶媒(B)とからなる混合溶媒であり、かつ溶媒(A)/溶媒(B)の重量比が $5/95\sim 95/5$ であり、

前記フェノール化合物/前記反応溶媒の重量比が $5/95\sim 90/10$ である、

ことを特徴とするノボラック樹脂の製造方法を提供するものである。

本発明の方法で用いられるフェノール化合物としては、例えば一般式(1)：



(1)

(ここで、R、R、およびR、は、水素原子、水酸基、または式：OR'、COOR'もしくはR' (ただし、R'は、メチル、エチル、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等のC₁~C₄のアルキル基であり、n、mおよびpは0または1である)で表される基である)

で表わされる化合物が挙げられる。

一般式(1)のフェノール化合物の具体例としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、4-t-ブチルカテコール、4-

特開平2-222409(3)

メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-メトキシフェノール、2-メトキシカテコール、2-メトキシレゾルシノール、3-メトキシレゾルシノール、2, 3-ジメトキシフェノール、2, 5-ジメトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、没食子酸メチル、没食子酸エチル、3-メトキシ-4, 5-ジヒドロキシ安息香酸メチル、3-メトキシ-4, 5-ジヒドロキシ安息香酸エチル、4-メトキシ-3, 5-ジヒドロキシ安息香酸メチル、4-メトキシ-3, 5-ジヒドロキシ安息香酸エチル、3, 4-ジメトキシ-5-ヒドロキシ安息香酸メチル、3, 4-ジメトキシ-5-ヒドロキシ安息香酸エチル、3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸メチル、3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸エチル、3-エチルフェノール、2-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2, 3, 5-トリエチルフェノール、3, 5-ジエチルフェノール、2, 5-ジエチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、2-n-プロピルフェノール、3-

n-プロピルフェノール、4-n-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、チモール、イソチモール等を挙げることができる。これらのフェノール化合物のうち、特に、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2, 3-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール等が好ましい。

これらのフェノール化合物は、得られるノボラック樹脂のアルカリ可溶性等を考慮して、1種単独でも2種以上の組合せとしても使用することができる。

本発明の方法に用いられるアルデヒド化合物としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニル

アセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド等を挙げることができる。これらのアルデヒド化合物のうち、特に、ホルムアルデヒドが好ましい。これらのアルデヒド化合物は、1種単独でも、2種以上の組合せでも使用することができる。

前記アルデヒド化合物の使用量は、フェノール化合物1モルに対し、通常、0.6~3モル、好ましくは、0.7~1.5モル特に好ましくは0.8~1.1モルである。

また、本発明の方法に用いられる酸性触媒とし

ては、例えば塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等の有機酸を挙げることができる。この酸性触媒の使用量は、フェノール化合物1モルに対して $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ 程度でよく、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ である。

本明細書において、ある溶媒が一定の溶質に対して良溶媒であるとは、溶媒に対する溶解度が25度において50以上であることを意味し、貧溶媒または非溶媒であるとは、溶媒に対する溶解度が25度において5以下であることを意味する。ここで、溶解度とは、溶媒100gに溶解する溶質の重量(g)を示すものである。

本発明の方法に用いられるノボラック樹脂の良溶媒である溶媒(A)としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；エチレングリコールおよびそのエーテル類、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコール

特開平2-222409(4)

ジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等；プロピレングリコールおよびそのエーテル類、例えばプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコールおよびそのエーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテルエステル類；酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等のモノオキシモノカルボン酸エステル類；ホルムアミ

ド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、モルホリン等の環状エーテル類；ジメチルスルホキシド等の含イオウ系溶剤類；アセトニトリル、プロピオニトリル、コリン等の含窒素系溶剤類等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、特に、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の短鎖アルキルアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等の含イオウ系溶剤類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールまたはジエチレングリコールのアルキルエーテル類が好ましい。これらの良溶媒は、1種単独でも2種以上の組合せとしても使用できる。

また、ノボラック樹脂の貧溶媒または非溶媒である溶剤(B)としては、例えば水、n-ヘキサ

ノール、n-オクタノール等のC₆～C₁₀の長鎖アルキルアルコール類；ヘプタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等のアルカン類；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化アルキル類等を挙げることができる。これら溶剤Bのうち、水、長鎖アルキルアルコール、ハロゲン化メタン類が好ましく、特に水が好ましい。これらの貧溶媒または非溶媒は、1種単独でも2種以上組合せても使用することができる。

なお、溶媒(A)および溶媒(B)は、沸点が60～210℃のものが好ましく、沸点が60℃未満であると、反応中に容器内の左力が高くなり、安全性の面で不利であり、沸点が210℃を超えると、得られるノボラック樹脂中に乾燥によっても除去できない溶媒が残留するようになる。

本発明の方法においては、上記の溶媒(A)と溶媒(B)との使用割合が重要であり、溶媒(A)/溶媒(B)の重量比は、5/95～95/5、好ましくは30/70～85/15である。この溶媒(A)/溶媒(B)の重量比が5/95未満でも95/5を超え

ても得られるノボラック樹脂の分子量分布が広いものとなる。

また、本発明の方法においては、用いられるフェノール化合物と反応溶媒〔溶媒(A)と溶媒(B)の合計量〕との割合も重要であり、フェノール化合物/反応溶媒の重量比は、通常、90/10～5/95、好ましくは50/50～10/90、特に好ましくは40/60～10/90である。このフェノール化合物/反応溶媒の重量比が5/95未満でも90/10を超えても得られるノボラック樹脂の分子量分布が広いものとなる。

また、本発明の方法におけるフェノール化合物とアルデヒド化合物との反応は、析出重合の形式で、すなわち反応の進行とともに生成するノボラック樹脂が反応系から析出し2相に分離するように行われることが好ましい。これは溶媒(A)および溶媒(B)の選択、並びに使用量の調節により行うことができる。かかる観点において、溶媒(A)および溶媒(B)の組合せとしては、相溶するものが好ましく、例えばメタノールと水；エ

特開平2-222409(5)

タノールと水；イソプロピルアルコールと水；メチルセロソルブと水；エチルセロソルブと水；ジエチレングリコールモノメチルエーテルと水；ジエチレングリコールモノエチルエーテルと水；ジオキサンと水；テトラヒドロフランと水等が挙げられ、ジオキサンと水が好ましい。

このジオキササンと水の場合、通常、その使用割合はジオキササン／水の重量比が40/60～10/90である。

本発明の方法における反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜調整することができるが、通常、 $10 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $70 \sim 180^{\circ}\text{C}$ である。

なお、本発明の方法を実施する際の反応原料の仕込み方法としては、フェノール化合物、アルデヒド化合物および酸性触媒を一括して仕込む方法、フェノール化合物、アルデヒド化合物および/または酸性触媒等を反応の進行とともに加えて行く方法等を挙げることができる。

本発明の方法によりフェノール化合物とアルデ

て増感剤、界面活性剤等の添加剤を適宜配合することにより調製することができる。

前記感放射線化合物としては、例えば 1, 2-キノンジアジド化合物を挙げることができる。

この1, 2-キノンジアジド化合物としては、例えば1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。具体的にはp-クレゾール、レゾルシノール、ピロガロール、フロログリシノール等の(ポリ)ヒドロキシベンゼンの1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；2, 4-ジヒドロキシフェニル-プロピルケトン、2, 4-ジヒドロキシフェニル-n-ヘキシルケトン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル-n-ヘキシルケトン、2, 3, 4-トリヒドロキ

ヒド化合物との縮重合反応が終了した後は、通常、系内に存在する未反応原料、酸性触媒および反応溶媒を除去するために、一般的に内温を130～230℃に上昇させ、減圧下、例えば20～50 mmHg程度で揮発分を留去した後、ノボラック樹脂を回収する。また、ノボラック樹脂が析出している場合は析出物を分離して回収することもできる。

上記のようにして、本発明の方法によって得られるノボラック樹脂は、通常、ポリスチレン換算重量平均分子量（以下「 $\overline{M_w}$ 」という）が5000～15000の範囲において狭い分子量分布例えば $\overline{M_w}$ ／ポリスチレン換算数平均分子量（以下「 $\overline{M_n}$ 」という）が3～10、好ましくは3～6を有するものである。

本発明の方法によって得られるノボラック樹脂は、例えばポジ型レジスト等の感放射線性樹脂組成物の原料として好適に用いられる。

感放射線性樹脂組成物（以下、単に「組成物」という）は、本発明の方法により得られたノボラック樹脂に、感放射線化合物、および必要に応じて

シベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 5', 6'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルアルキルケトンまたは(ポリ)ヒドロキシフェニルアリールケトンの1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)

特開平2-222409 (6)

ル)メタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン等のビス((ポリ)ヒドロキシフェニル)アルカンの1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル; 3, 5-ジヒドロキシ安息香酸ラウリル、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸フェニル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸ラウリル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸プロピル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸フェニル等の(ポリ)ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルまたは(ポリ)ヒドロキシ安息香酸アリアルエステルの1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル; ビス(2, 5-ジヒド

ロキシベンゾイル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、p-ビス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン等のビス((ポリ)ヒドロキシベンゾイル)アルカンまたはビス((ポリ)ヒドロキシベンゾイル)ベンゼンの1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル; エチレングリコールジ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、ポリエチレングリコールジ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、ポリエチレングリコールジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)等の(ポリ)エチレングリコールジ((ポリ)ヒドロキシベンゾエート)の1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-

ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル; 等を挙げることができる。これらの化合物の他に、J. Kosar 著 "Light-Sensitive Systems" 339~352 (1965)、John Wiley & Sons 社 (New York) や W. S. DeForest 著 "Photoresist" 50 (1975)、McGraw-Hill, Inc., (New York) に掲載されている1, 2-キノンジアジド化合物を用いることもできる。

上記の1, 2-キノンジアジド化合物のうち、特に好ましいものとしては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン

酸エステルなどのトリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類等を挙げることができる。

特開平2-222409 (7)

また、これらの好ましいとされる1, 2-キノンジアジド化合物において、トリヒドロキシベンゾフェノンまたはテトラヒドロキシベンゾフェノンにエステル結合している1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸基の数(縮合比)は、トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルの場合は平均1.5~3、テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルの場合は平均2~4が好ましい。

これらの1, 2-キノンジアジド化合物は1種単独でまたは2種以上を混合して使用される。

1, 2-キノンジアジド化合物の配合量は、前記ノボラック樹脂100重量部に対して、5~100重量部が好ましく、特に好ましくは10~50重量部である。1, 2-キノンジアジド化合物の配合量が少なすぎても多すぎても、前記組成物をポジ型レジストとして用いる場合に、レジストパターンの形成が困難である。

前記増感剤としては、例えば2H-ビリド(3,

2-b)-1, 4-オキサジン-3(4H)オン類、10H-ビリド(3, 2-b)(1, 4)-ベンゾチアジン類、ラウゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が挙げられる。これらの増感剤の配合量は、感放射線化合物100重量部に対して、通常、100重量部以下、好ましくは60重量部以下である。

前記界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類などのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF

303、EF352(新秋田化成社製)、メガファックF171、F172、F173(大日本インキ社製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム社製)、アサヒガードAC710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子社製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業社製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体ポリフローNa75、Na95(共栄社油脂化学工業社製)等が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、前記組成物の固型分に対し、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

さらに前記組成物には、染料、顔料、接着助剤、保存安定剤、消泡剤等も配合することができる。

前記組成物をポジ型レジストとして用いてレジストパターンを形成のためにシリコンウエハー等の基板に塗布する方法としては例えば前記ノボラック樹脂、1, 2-キノンジアジド化合物および

各種添加剤の所定量を、例えば濃度が20~40重量%となるように溶剤に溶解させ、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過した後、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布等により塗布する方法が挙げられる。この際に用いられる溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコール類、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルア

特開平2-222409 (8)

ロビオネート等のエステル類を用いることができる。これらの溶剤は単独でまたは2種以上混合して使用することもできる。γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、炭酸プロピレン等の高沸点溶剤を添加することもできる。

前記組成物は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、γ線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム等の放射線に感応するものであり、基板上に塗布したポジ型レジストはブレイクを行った後に適宜の放射線を照射して所要パターンの潜像を形成する。

所要パターンの潜像を形成した基板上のポジ型レジストは、現像液により現像してレジストパターンを形成するが、現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第2級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3

級アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩またはピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノナン等の環状アミン類を溶解してなるアルカリ性水溶液が使用される。また前記現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下において、 \overline{M}_w および \overline{M}_n はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。また、感放射線性樹脂組成物の性能は下記の方法によって評価した。

感度：ニコン製-NSR1505G4D縮小投影露光機に

て、露光時間を変化させて露光を行ない、次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.4重量%水溶液を用い25℃で60秒間現像し水でリンスし乾燥してウエハー上にレジストパターンを形成させ、0.8μmのライン・アンド・スペースパターンを1対1に形成する露光時間(以下、これを「最適露光時間(Eop)」と称する)を求めた。

解像度：最適露光時間における最小のレジストパターンの寸法を測定した。

残膜率：最適露光時間における残しパターンの厚さを塗布したレジスト膜の厚さで除した値として求めた。得られた値を100倍して%の単位を付けて表わす。

現像性：スカムや現像残りの程度を調べた。

パターンプロファイル：解像されている0.6μm幅のラインの断面の上部寸法aと下部寸法bとを走査型電子顕微鏡を用いて測定し、a/bが0.85~1を良好として評価した。

実施例1

容量2000mlのオートクレーブ中に、m-

クレゾール86.5g(0.8モル)、2,3,5-トリメチルフェノール27.2g(0.2モル)、ホルマリン(37重量%ホルムアルデヒド水溶液79.1g(ホルムアルデヒド0.975モル)、シュウ酸7.56g(0.060モル)、ジオキサン384.5gおよび水77.5gを仕込んだ後、油浴に浸し、内温を145度に保ち、6時間析出縮重合反応をさせた。その後、内温を室温付近まで戻し、反応混合物を取り出し、懸濁した状態が二層に分離するまで放置した。その後、樹脂層液を取り出し、エチルセロソルブアセテートを432gを加え、未反応ホルムアルデヒド、ジオキサンおよび水を減圧留去し、エチルセロソルブアセテート溶液を得た。更に得られた溶液を水洗して、触媒として用いたシュウ酸を除去し、エチルセロソルブアセテートおよび水を減圧留去することにより、ノボラック樹脂(以下、「樹脂I」と称する)を108gを得た。

前記樹脂Iの \overline{M}_w 、 \overline{M}_n を測定し、また $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ を求めた。上記反応条件の要点とともに、分

特開平2-222409 (9)

子量についての測定結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1においてm-クレゾール64.9g (0.6モル)、2, 3, 5-トリメチルフェノール27.2g (0.2モル)、p-クレゾール21.6g (0.2モル)、ホルマリン77.1g (ホルムアルデヒド0.95モル)、シュウ酸5.42g (0.043モル)、ジオキサン398gおよび水65.1gを用い、140℃で6時間重縮合反応をさせた以外は、実施例1と同様にしてノボラック樹脂(以下、「樹脂II」と称する)を得た。上記の反応条件の要点とともに、分子量についての測定結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1において、m-クレゾール64.9g (0.6モル)、3, 5-キシレノール48.9g (0.4モル)、ホルマリン75.1g (ホルムアルデヒド0.925モル)、シュウ酸0.504g (0.004モル)、メタノール455.2gおよび水66.5gを用い、155℃で5時間重縮合反応をさせた以外は、

モル)、ホルマリン81.2g (ホルムアルデヒド1.00モル)、シュウ酸7.56g (0.06モル)、イソプロピルアルコール324.6gおよび水57.0gを用い、130℃で10時間重縮合反応をさせた以外は、実施例1と同様にしてノボラック樹脂(以下、「樹脂V」と称する)を得た。上記の反応条件の要点とともに、分子量についての測定結果を第1表に示す。

実施例6

実施例1において、m-クレゾール75.7g (0.7モル)、2, 3, 5-トリメチルフェノール40.9g (0.3モル)、ホルマリン89.3g (ホルムアルデヒド1.1モル)、シュウ酸1.26g (0.01モル)、テトラヒドロフラン466.4gおよび水118.6gを用い、130℃で12時間重縮合反応をさせた以外は、実施例1と同様にして、ノボラック樹脂(以下、「樹脂VI」と称する)を得た。上記の反応条件の要点とともに、分子量についての測定結果を第1表に示す。

実施例7

実施例1と同様にしてノボラック樹脂(以下、「樹脂III」と称する)を得た。上記の反応条件の要点とともに、分子量についての測定結果を第1表に示す。

実施例4

実施例1において、m-クレゾール48.7g (0.45モル)、3, 5-キシレノール36.7g (0.30モル)、p-クレゾール27.0g (0.25モル)、ホルマリン73.0g (ホルムアルデヒド0.90モル)、シュウ酸1.26g (0.01モル)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル562g、クロロホルム112.4gおよび水66.4gを用い、150℃で5時間重縮合反応をさせた以外は、実施例1と同様にしてノボラック樹脂(以下、「樹脂IV」と称する)を得た。上記の反応条件の要点とともに、分子量についての測定結果を第1表に示す。

実施例5

実施例1においてm-クレゾール54.1g (0.50モル)、p-クレゾール54.1g (0.50

実施例1において、m-クレゾール59.5g (0.55モル)、2, 3, 5-トリメチルフェノール34.0g (0.25モル)、p-クレゾール21.6g (0.20モル)、ホルマリン89.3g (ホルムアルデヒド1.1モル)、シュウ酸1.26g (0.01モル)、ジメチルスルホキシド425.9g、四塩化炭素115.4gおよび水58.8gを用い、160℃で6時間重縮合反応をさせることにより行なった以外は、実施例1と同様にして、ノボラック樹脂(以下、「樹脂VII」と称する)を得た。上記の反応条件の要点とともに、分子量についての測定結果を第1表に示す。

実施例8

m-クレゾール86.5g (0.8モル)、2, 3, 5-トリメチルフェノール27.2g (0.2モル)、ホルマリン73.0g (ホルムアルデヒド0.900モル)、シュウ酸7.56g (0.060モル)、ジオキサン384.5gおよび水77.5gを用い、140℃で3時間重縮合反応をさせ、次いで更にホルマリン6.1g (ホルムアルデヒド0.075モ

特開平2-222409 (10)

ル)を追加し、3時間重縮合反応をさせた以外は、実施例1と同様にして、ノボラック樹脂(以下、「樹脂Ⅶ」と称する)を得た。上記の反応条件の要点とともに、分子量についての測定結果を第1表に示す。

比較樹脂Ⅰを、分析した結果を第1表に示した。

比較例1

500 mlのオートクレープに、m-クレゾール86.5g(0.8モル)、2,3,5-トリメチルフェノール27.2g(0.2モル)、ホルマリン73.0g(ホルムアルデヒド0.9モル)およびシュウ酸0.908g(0.0072モル)を仕込んだ後、オートクレープを油浴に浸し、内温を100℃に保ち、攪拌しながら3時間縮合反応を行なわせた。その後、油浴の温度を180℃まで上げ、同時に反応容器内の圧力を30～50mmHgまで減圧して、水、シュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾールおよび2,3,5-トリメチルフェノールを除去した。次いで溶解した樹脂を室温にもどして回収した。(以下、「比較樹脂(Ⅰ)」と称する)

第1表

	仕 込 み								反 応		樹 脂 の 分 子 量				
	フェノール類	アルデヒド類		触 媒		溶 媒		温度 (℃)	時 間 (hour)	樹脂名	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$		
		種 類	量 (モル)	種 類	量 (モル)	種 類	量 (モル)							種 類	量 (モル)
実施例 1	m-クレゾール/2,3,5-トリメチルフェノール =80/20	ホルムアルデヒド	0.975	硫酸	0.06	ジオキサン	3.38	水	1.12	145	6	I	6700	1800	3.7
" 2	m-クレゾール/2,3,5-トリメチルフェノール /p-クレゾール =60/20/20	"	0.950	"	0.043	ジオキサン	3.5	水	1.0	140	6	II	7200	1760	4.1
" 3	m-クレゾール/3,5-ジクロロフェノール =60/40	"	0.925	"	0.004	メタノール	4.0	水	1.0	155	5	III	7900	1880	4.2
" 4	m-クレゾール/3,5-ジクロロフェノール/p-クレゾール =45/30/25	"	0.90	"	0.01	ジメチルホルムアミド /エチレンジアミン	5.0	水	1.0 1.0	150	5	IV	5950	1530	3.9
" 5	m-クレゾール/p-クレゾール =50/50	"	1.00	"	0.06	メタノール 782-8	3.0	水	1.0	130	10	V	6100	1525	4.0
" 6	m-クレゾール/2,3,5-トリメチルフェノール =70/30	"	1.10	"	0.01	ジオキサン	4.0	水	1.5	130	12	VI	8900	1820	4.9
" 7	m-クレゾール/2,3,5-トリメチルフェノール /p-クレゾール =55/25/20	"	1.10	"	0.01	ジメチルホルムアミド	3.7	四塩化炭素 水	1.0 1.0	160	6	VII	7700	1675	4.6
" 8	m-クレゾール/2,3,5-トリメチルフェノール =70/30	"	0.975	"	0.06	ジオキサン	3.38	水	1.12	140	6	VIII	6500	1670	3.9
比較例 1	m-クレゾール/2,3,5-トリメチルフェノール =80/20	"	0.9	"	7.2×10^{-3}	なし	—	水	0.4	100	3	比Ⅰ ^(*)	4100	270	15.2

(*)1) フェノール類のモル数に対するモル比

(*)2) フェノール類の重量に対する重量比

(*)3) 比較樹脂Ⅰ

特開平2-222409(11)

試験例1

樹脂I 10g、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン(1モル)と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2.5モル)との縮合物(以下、「キノンジアジド(I)」という)3.0gおよびエチルセロソルブアセテート3.0gを混合し溶解させたのち、孔径0.2 μ mのメンブランフィルターで濾過し、組成物の溶液を調製した。得られた溶液をシリコン酸化膜を有するシリコンウェハ上にスピンナーを用いて塗布したのち、ホットプレート上で90℃にて2分間ブレベークして厚さ1.2 μ mのレジスト膜を形成し、レジストの性能試験を行なった。結果を第2表に示す。

試験例2

樹脂Iおよびキノンジアジド(I)の代わりに、樹脂VII 7.5g、m-クレゾール/p-クレゾール(モル比:60/40)で縮合して得られたMW610の樹脂(以下、「樹脂M」という)2.5gおよび2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェ

ノンは試験例1と同様にして、組成物の溶液を調製し、レジスト性能を評価した。結果を第2表に示す。

試験例5

樹脂Iおよびキノンジアジド(I)の代わりに、樹脂II 10.0gおよび2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン(1モル)と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2.5モル)との縮合物(以下、「キノンジアジド(IV)」という)3.0gを用いた以外は試験例1と同様にして組成物の溶液を調製し、レジスト性能を評価した。結果を第2表に示す。

試験例6

樹脂Iおよびキノンジアジド(I)の代わりに、樹脂II 10.0gおよび2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン(1モル)と1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド(2.5モル)との縮合物(以下、「キノンジアジド(V)」という)3.0gを用いた以外は、試験

例1と同様にして組成物の溶液を調製し、レジスト性能を評価した。結果を第2表に示す。

試験例3

キノンジアジド(I) 10gの代わりに、キノンジアジド(I) 1.5gおよびキノンジアジド(II) 1.5gを用いた以外は試験例1と同様にして組成物の溶液を調製し、レジスト性能を評価した。結果を第2表に示す。

試験例4

樹脂I、キノンジアジド(I)およびエチルセロソルブアセテートの代わりに、樹脂II 8.0g、樹脂M 2.0g、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン(1モル)と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(4.0モル)との縮合物(以下、「キノンジアジド(III)」という)2.5gおよび乳酸エチル 3.0.5gを用いた

例1と同様にして組成物の溶液を調製し、レジスト性能を評価した。結果を第2表に示す。

試験例7

樹脂Iおよびキノンジアジド(I)の代わりに、樹脂III 10.0gおよびキノンジアジド(II) 2.9gを用いた以外は、試験例1と同様にして組成物の溶液を調製し、レジスト性能を評価した。結果を第2表に示す。

試験例8

樹脂Iおよびキノンジアジド(I)の代わりに、樹脂IV 10.0gおよびキノンジアジド(V) 3.0gを用いた以外は試験例1と同様にして組成物の溶液を調製し、レジスト性能を評価した。結果を第2表に示す。

試験例9

樹脂I、キノンジアジド(I)およびエチルセロソルブアセテートの代わりに、樹脂V 10.0g、キノンジアジド(III) 2.5gおよび乳酸エチル 3.0.5gを用いた以外は試験例1と同様にして組成物の溶液を調製し、レジスト性能を評価した。結

特開平2-222409 (12)

果を第2表に示す。

試験例10

樹脂I、キノンジアジド(I)およびエチルセロソルブアセテートの代わりに、樹脂VI 10.0g、キノンジアジド(IV) 3.5gおよび3-メチル-3-メトキシブチルアセテート 31.5gを用いた以外は、試験例1と同様にして組成物の溶液を調製し、レジスト性能を評価した。結果を第2表に示す。

試験例11

樹脂Iおよびキノンジアジド(I)の代わりに、樹脂VII 10.0gおよびキノンジアジド(V) 3.0gを用いた以外は、試験例1と同様にして組成物の溶液を調製し、レジスト性能を評価した。結果を第2表に示す。

比較試験例1

樹脂Iの代わりに、比較樹脂I 10.0gを用いた以外は、試験例1と同様にして組成物の溶液を調製し、レジスト性能を評価した。結果を第2表に示す。

比較試験例2

樹脂Iおよびキノンジアジド(I)の代わりに、比較樹脂I 10.0gおよびキノンジアジド(II) 3.0gを用いた以外は、試験例1と同様にして組成物の溶液を調製し、レジスト性能の評価を行った。結果を第2表に示す。

第2表

	樹 脂				1,2-キノンジアジド		塗 布 溶 剤		評 価 結 果					
	種 類	添 加 量 (重量部)	種 類	添 加 量 (重量部)	種 類	添 加 量 (重量部)	種 類	添 加 量 (重量部)	粘度 (cP)	溶解度 (μm)	残膜率 (%)	ルーフ プロファイル	現像性	耐熱性
試験例1	I	100	—	0	I	30	エチルセロソルブアセテート	310	440	0.50	99	良好	良好	155
2	VI	75	M	25	II	30	—	310	220	0.50	—	—	—	150
3	I	100	—	—	I/II	15/15	—	310	390	0.50	—	—	—	155
4	II	80	M	20	III	25	乳酸エチル	305	280	0.50	—	—	—	150
5	II	100	—	—	IV	30	エチルセロソルブアセテート	310	290	0.50	—	—	—	155
6	II	100	—	—	V	30	—	310	290	0.50	—	—	—	155
7	III	100	—	—	VI	29	—	310	390	0.55	—	—	—	155
8	IV	100	—	—	V	30	—	310	260	0.50	—	—	—	155
9	V	100	—	—	III	25	乳酸エチル	305	490	0.55	—	—	—	150
10	VI	100	—	—	IV	35	3-メチル-3-メトキシブチルアセテート	315	310	0.50	—	—	—	155
11	VI	100	—	—	V	30	アセトキシブチルアセテート	310	350	0.50	—	—	—	155
比較試験例1	比I	100	—	—	I	30	エチルセロソルブアセテート	310	290	0.60	—	不良	不良	140
2	比I	100	—	—	II	30	—	310	250	0.60	—	—	良好	145

樹脂M: m-クレゾール/p-クレゾール=60/40 (モル比) で重合した樹脂で $\bar{M}_w = 610$ の樹脂

キノンジアジド:

- I: 2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン (1モル) と 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド (2.5モル) との縮合物
 II: 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン (1モル) と " (2.5モル) と
 III: " (4.0モル) と
 IV: 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン (1モル) と " (2.5モル) と
 V: 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン (1モル) と 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド (2.5モル) と

特開平2-222409 (13)

手続補正書 (自発)

平成1年3月 24 日

(発明の効果)

本発明のノボラック樹脂の製造方法によれば、分子量分布の狭いノボラック樹脂が得られる。このノボラック樹脂は、感放射線性樹脂組成物の原料として好適であり、該感放射線性樹脂組成物は、高解像度を有し、得られるレジストパターンの形状特性に優れ、かつ耐熱性および耐ドライエッチング性に優れたポジ型レジストとして良好に用いることができる。

代理人 弁理士 岩見谷 周志

特許庁長官殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第44973号
2. 発明の名称 ノボラック樹脂の製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都中央区築地二丁目11番24号
名称 (417) 日本合成ゴム株式会社
4. 代理人
住所 〒101 東京都千代田区神田神保町1-2-3
水野ビル6F 電話(03)219-6741
氏名 弁理士 (8430) 岩見谷 周志
5. 補正命令の日付 自発
6. 補正により増加する発明の数 なし
7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄
8. 補正の内容
(1) 明細書第6頁第1行の「Re」を「Rc」と補正する。



- (2) 明細書第15頁第7～9行の「このジオキサンと水の場合、通常、その使用割合はジオキサン/水の重量比が40/60～10/90である。」を削除する。
- (3) 明細書第16頁第11行の「Fw」を「Mw」と補正する。
- (4) 明細書第39頁第8行の「(I)10g」を「(I)30g」と補正する。
- (5) 明細書第37頁第1表実施例8のフェノール類の欄「=70/30」を「=80/20」と補正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.